High strength molded body used in the production of airplanes, vehicles spacecraft and implants in the medical industry is made from a titaniumbased alloy

Patent number:

DE10224722

Publication date:

2003-08-14

Inventor:

GUO HE (DE); LOESER WOLFGANG (DE); ECKERT

JUERGEN (DE); KUEHN UTA (DE)

Applicant:

LEIBNIZ INST FUER FESTKOERPER (DE)

Classification:

- international:

C22C14/00; C22C45/10

- european:

Application number: DE20021024722 20020530 Priority number(s): DE20021024722 20020530 Also published as:

WO03101697 (A3) WO03101697 (A2) EP1516069 (A3) EP1516069 (A2) CN1659302 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract of DE10224722

High strength molded body plastically deformable at room temperature is made from a material having the formula: TiaE1bE2cE3dE4e (where, E1 = Ta, Nb, Mo, Cr, W, Zr, V, Hf or Y; E2 = Cu, Au, Ag, Pd or Pt; E3 = Ni, Co, Fe, Zn or Mn; E4 = Sn, Al, Ga, Si, P, C, B, Pb or Sb; a = 100 - (b + c + d + e); b = 0-20; c = 5-30; d = 5-30; e = 1-15) and optionally additives and impurities. Preferred Features: The molded body has a structure with a homogeneous micro-structure and comprises a glassy or nano-crystalline matrix with an embedded ductile dendritic cubic space-centered phase. A third phase of maximum 10% is also present. The volume amount of the dendritic cubic space-centered phase is 20-90, preferably 50-70% in the matrix. b = 0-15, c = 20-25; d = 15-25; e = 5-10. The length of the primary dendrite axes is in the region of 1-100 microns and the radius of the primary dendrites is 0.2-2 microns.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

® Patentschrift _® DE 102 24 722 C 1

⑤ Int. Cl.⁷: C 22 C 14/00 C 22 C 45/10



DEUTSCHES PATENT- UND **MARKENAMT** ② Aktenzeichen:

102 24 722.6-24

(2) Anmeldetag:

30. 5.2002

(3) Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 14. 8. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(3) Patentinhaber:

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung e.V., 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

② Erfinder:

Guo, He, Dr., 01069 Dresden, DE; Löser, Wolfgang, Dr., 01219 Dresden, DE; Eckert, Jürgen, Dr., 01139 Dresden, DE; Kühn, Uta, 01728 Possendorf, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 198 33 329 C2 US 56 26 691 A EP 06 45 466 A1 JP 03-2 19 035 A JP 20 00-1 60 308 A

(A) Hochfeste, plastisch verformbare Formkörper aus Titanlegierungen

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochfeste und bei Raumtemperatur plastisch verformbare Formkörper aus Titanlegierungen zu schaffen, die gegenüber den metallischen Gläsern makroskopische Plastizität sowie Verformungsverfestigung aufweisen, ohne dass dadurch andere Eigenschaften, wie Bruchfestigkeit, elastische Dehnung oder das Korrosionsverhalten wesentlich beeinträchtigt werden.

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der Formel

Tia E1b E2c E3d E4e

entspricht, worin E1 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ta, Nb, Mo, Cr, W, Zr, V, Hf und Y gebildeten Gruppe besteht, E2 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Cu, Au, Ag, Pd und Pt gebildeten Gruppe besteht, E3 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ni, Co, Fe, Zn, Mn gebildeten Gruppe besteht und E4 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Sn, Al, Ga, Si, P, C, B, Pb und Sb gebildeten Gruppe besteht, mit a = 100-(b+c+d+e), b = 0 bis 20, c = 5 bis 30, d = 5 bis 30, e = 1 bis 15 (a, b, c, d, e in Atom-%). Die Formkörper besitzen eine homogene Mikrostruktur, hauptsächlich bestehend aus einer glasartigen oder nanokristallinen Matrix mit darin eingebetteter duktiler dendritischer kubisch-raumzentrierter (krz)-Phase. Eine dritte Phase kann mit geringem Volumenanteil vorhanden sein.

Derartige Formkörper sind ...

1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft hochfeste und bei Raumtemperatur plastisch verformbare Formkörper aus Titanlegierungen. Derartige Formkörper sind einsetzbar als hochbeanspruchte Bauteile z. B. in der Flugzeugindustrie, der Raumfahrt und der Fahrzeugindustrie, aber auch für medizintechnische Geräte und Implantate im medizinischen Bereich, wenn hohe Anforderungen an die mechanische Belastbarkeit, die Korrosionsbeständigkeit und die Oberflächenbean- 10 spruchung insbesondere bei kompliziert geformten Bauteilen gestellt werden.

[0002] Bekannt ist, dass bestimmte mehrkomponentige metallische Werkstoffe durch rasche Erstarrung in einen metastabilen glasartigen Zustand überführt werden können 15 (metallische Gläser), um vorteilhafte (z. B. weichmagnetische, mechanische, katalytische) Eigenschaften zu erhalten. Meist sind diese Werkstoffe wegen der erforderlichen Abkühlrate der Schmelze nur mit geringen Abmessungen in mindestens einer Dimension z. B. dünne Bänder oder Pulver 20 herstellbar. Damit sind sie als massiver Konstruktionswerkstoff nicht geeignet (siehe z. B. T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180 (1994) 8-16).

[0003] Bekannt sind bestimmte Zusammensetzungsbereiche mehrkomponentiger Legierungen, in denen solche me- 25 d = 5 bis 30 tallische Gläser auch in massiver Form, z. B. mit Abmessungen > 1 mm, durch Gießverfahren hergestellt werden können. Solche Legierungen sind z.B. Pd-Cu-Si, Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Zr-Cu-Ni-Al, La-Al-Ni-Cu (siehe z. B. T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180 (1994) 8-16 und W. L. 30 Johnson in Mater. Sci. Forum Vol. 225-227, S. 35-50, Transtec Publications 1996, Switzerland). Bekannt sind insbesondere metallische Gläser mit Zusammensetzungen der chemischen Formeln Ti50Ni25Cu25, Ti-Be-Zr, Ti-Ni-Cu-Al und Ti-Zr-Ni-Cu, welche > 1 mm hergestellt werden können 35 (A. Inoue et al., Mater. Lett. 19,131 (1994), K. Amiya et al., Mater. Sci. Eng. A179/A180,692 (1994), L. E. Tanner et al., Scr. Met. 11, 1727 (1977), and D. V. Louzguine et al., J. Mater. Res. 14, 4426 (1999)).

[0004] Weiterhin bekannt sind metallische Glas-Formkör- 40 per in allen ihren Dimensionen > 1 mm in bestimmten Zusammensetzungsbereichen der quaternären Ti-Cu-Ni-Sn-Legierungen (T. Zhang und A. Inoue, Mater. Trans., JIM 39, 1001 (1998)).

[0005] Bekannt ist eine Zusammensetzung für eine mehr- 45 komponentige berylliumhaltige Legierung mit der chemischen Formel (Zr_{100-a-b}Ti_aNb_b)₇₅ (Be_xCu_yNi_z)₂₅. Dabei bezeichnen die Koeffizienten a, b die Elementanteile in Atom-% mit a = 18,34; b = 6,66 und die Koeffizienten x, y, z bezeichnen die Verhältnisanteile in Atom-% mit x: y: z = 509:5:4. Diese Legierung ist zweiphasig, sie besitzt eine hochfeste, spröde glasartige Matrix und eine duktile, plastisch verformbare dendritische krz-Phase. Dadurch tritt eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ein, besonders im Bereich der 55 len näher erläutert. makroskopischen Dehnung (C. C. Hays, C. P. Kim und W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 84, 13, p. 2901-2904, (2000)). [0006] Zweiphasige Titanlegierungen mit einer hochfesten glasartigen Matrix und darin eingebetteter duktiler, plastisch verformbarer dendritischer krz-Phase konnten bisher 60 nicht hergestellt werden.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochfeste und plastisch verformbare Formkörper aus Titanlegierungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den genannten metallischen Gläsern makroskopische Plastizität und 65 Verformungsverfestigung bei Umformprozessen bei Raumtemperatur besitzen, ohne dass dadurch andere Eigenschaften, wie Festigkeit, elastische Dehnung oder das Korrosi-

onsverhalten, wesentlich beeinträchtigt werden.

[0008] Diese Aufgabe wird mit den in den Patentansprüchen angegebenen hochfesten Formkörpern gelöst.

[0009] Die erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der Formel

Ti_a E1_b E2_c E3_d E4_e

entspricht, worin

E1 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ta, Nb, Mo, Cr, W, Zr, V, Hf und Y gebildeten

E2 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Cu, Au, Ag, Pd und Pt gebildeten Gruppe, E3 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ni, Co, Fe, Zn, Mn gebildeten Gruppe und E4 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Sn, Al, Ga, Si, P, C, B, Pb und Sb gebildeten

Gruppe besteht, mit

a = 100 - (b + c + d + e)

b = 0 bis 20

c = 5 bis 30

e = 1 bis 15

(a, b, c, d, e in Atom-%)

und mit gegebenenfalls geringen, herstellungstechnisch bedingten Zusätzen und Verunreinigungen.

[0010] Dabei weisen die Formkörper ein Gefüge mit einer homogenen Mikrostruktur auf, hauptsächlich bestehend aus einer glasartigen oder nanokristallinen Matrix mit darin eingebetteter duktiler dendritischer krz(kubischraumzentrierter)-Phase. Das Auftreten einer dritten Phase mit geringem Volumenanteil von maximal 10% ist möglich.

[0011] Zur Realisierung besonders vorteilhafter Eigenschaften sollte der Werkstoff der Zusammensetzung TiaCuc. Ni_dSn_e entsprechen, mit a = 45-55, c = 20-25, d = 15-25 und e = 5-10 (Anteile in Atom-%).

[0012] Der Volumenanteil der gebildeten dendritischen krz-Phase in der Matrix beträgt erfindungsgemäß 20 bis 90%, vorzugsweise 50 bis 70%. Die Länge der Primär-Dendritenachsen liegt im Bereich von 1-100 µm und der Radius der Primär-Dendriten beträgt 0,2-2 µm.

[0013] Zur Herstellung der Formkörper wird durch Gie-Ben der Titan-Legierungsschmelze in eine Kupferkokille das fertige Gußteil hergestellt.

[0014] Der Nachweis der dendritischen krz-Phase in der glasartigen oder nanokristallinen Matrix und die Bestimmung der Größe und des Volumenanteils der dendritischen Ausscheidungen kann über Röntgenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie oder Transmissionselektronenmikroskopie

[0015] Die Erfindung ist nachstehend anhand von Beispie-

Beispiel 1

[0016] Eine Legierung mit der Zusammensetzung Ti₅₀Cu₂₃Ni₂₀Sn₇ (Zahlenangaben in Atom-%) wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 3 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besteht aus einer teils glasartigen, teils nanokristallinen Matrix und darin eingebetteter duktiler krz-Phase. Der Volumenanteil der dendritischen Phase wird zu 50% abgeschätzt. Dadurch wird eine Bruchdehnung von 7,5% bei einer Bruchfestigkeit von 2010 MPa erreicht. Die elastische Dehnung an der technischen Streckgrenze (0,2% Dehngrenze) beträgt 2,5% bei ei3

ner Festigkeit von 1190 MPa. Der Elastizitätsmodul beträgt 85,8 GPa.

mär-Dendriten 0,2-2 µm beträgt.

4

Beispiel 2

[0017] Eine Legierung mit der Zusammensetzung Ti₆₀Ta₁₀Cu₁₄Ni₁₂Sn₄ (Zahlenangaben in Atom-%) wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 3 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besteht aus einer teils glasartigen, teils nanokristallinen Matrix und darin 10 eingebetteter duktiler krz-Phase. Der Volumenanteil der dendritischen Phase wird zu 60% abgeschätzt. Dadurch wird eine Bruchdehnung von 3,0% bei einer Bruchfestigkeit von 2200 MPa erreicht. Die elastische Dehnung an der technischen Streckgrenze (0,2% Dehngrenze) beträgt 1,0% bei ei- 15 ner Festigkeit von 1900 MPa. Der Elastizitätsmodul beträgt 95,5 GPa.

Patentansprüche

1. Hochfeste, bei Raumtemperatur plastisch verformbare Formkörper aus Titanlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der For-

Tia E1b E2c E3d E4e

entspricht, worin

El aus einem Element oder mehreren Elementen der 30 mit den Elementen Ta, Nb, Mo, Cr, W, Zr, V, Hf und Y gebildeten Gruppe,

E2 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Cu, Au, Ag, Pd und Pt gebildeten Gruppe,

E3 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ni, Co, Fe, Zn, Mn gebildeten

mit den Elementen Sn, Al, Ga, Si, P, C, B, Pb und Sb gebildeten Gruppe

besteht, mit

b = 0 bis 20

c = 5 bis 30

e = 1 bis 15

gen, herstellungstechnisch bedingten Zusätzen und Verunreinigungen,

ten sein kann.

- 2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff eine Zusammensetzung mit b = 0-15, c = 20-25, d = 15-25 und e = 5-10 60
- 3. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil der gebildeten dendritischen krz-Phase in der Matrix 20 bis 90%, vorzugsweise 50 bis 70% beträgt.
- 4. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Primär-Dendritenachsen im Bereich von 1-100 µm liegt und der Radius der Pri-

25

45

E4 aus einem Element oder mehreren Elementen der

a = 100 - (b + c + d + e)

d = 5 bis 30

(a, b, c, d, e in Atom-%) und mit gegebenenfalls gerin-

und dass die Formkörper ein Gefüge mit einer homogenen Mikrostruktur aufweisen, hauptsächlich bestehend aus einer glasartigen oder nanokristallinen Matrix mit darin eingebetteter duktiler dendritischer krz(kubischraumzentrierter)-Phase, wobei mit einem geringem Vo- 55 lumenanteil von maximal 10% eine dritte Phase enthal-

(Atom-%) aufweist.

- Leerseite -